

E P . . U S

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F P 2 4 3 9 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 4 4 0 6	国際出願日 (日.月.年) 2 5 . 0 5 . 0 1	優先日 (日.月.年) 2 6 . 0 5 . 0 0
出願人(氏名又は名称) 三菱化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**This Page Blank (uspto)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 4/62, 4/02, C07D307/91, 311/86, 335/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 4/62, 4/02, C07D307/91, 311/86, 335/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2001-15172 A (富士写真フイルム株式会社) 19. 1月. 2001(19. 01. 01) 請求項1-10, 段落0030-0032, 0037-0043等 (ファミリーなし)	1-8, 10, 11
X Y A	JP 62-86673 A (株式会社豊田中央研究所) 21. 4月. 1987(21. 04. 87) 特許請求の範囲第1項、第3頁左上欄-右上欄等 (ファミリーなし)	1-6 7, 8, 10, 11 9
Y	JP 10-308236 A (ソニー株式会社) 17. 11月. 1998(17. 11. 98) (ファミリーなし)	7, 8, 10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-235327 A (富士電気化学株式会社) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) (ファミリーなし)	7, 8, 10, 11
A	JP 54-35329 A (エクソン リサーチ アンド エン지니어リング コムパニー) 15. 3月. 1979 (15. 03. 79) (& US 4104450 A & GB 1602000 A & DE 2828628 A)	1
A	EP 548660 A1 (ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE GENERALE D' ELECTRICITE) 30. 6月. 1993 (30. 06. 93) (& JP 5-315188 A & US 5442197 A)	1
A	GB 2068631 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE PUBLIC CORPORATION) 12. 8月. 1981 (12. 08. 81) (& JP 56-86465 A & US 4343871 A & DE 3047885 A)	1, 9
A	JP 10-112422 A (日本ケミコン株式会社) 28. 4月. 1998 (28. 04. 98) (ファミリーなし)	1
A	JP 10-74537 A (富士写真フイルム株式会社) 17. 3月. 1998 (17. 03. 98) (ファミリーなし)	1
A	JP 58-214281 A (日本電信電話公社) 13. 12月. 1983 (13. 12. 83) (ファミリーなし)	1

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

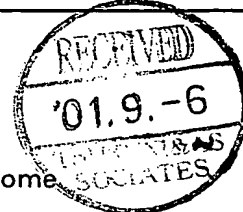
NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TSUKUNI, Hajime  
Svax TS Building  
22-12, Toranomon 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 105-0001  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 29 August 2001 (29.08.01)	
Applicant's or agent's file reference FP2439PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP01/04406	International filing date (day/month/year) 25 May 2001 (25.05.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 May 2000 (26.05.00)
Applicant MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 May 2000 (26.05.00)	2000-155772	JP	20 July 2001 (20.07.01)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Khemais BRAHMI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**This Page Blank (uspto)**

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TSUKUNI, Hajime  
Svax TS Building  
22-12, Toranomon 1-chome  
Minato-ku  
Tokyo 105-0001  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 29 November 2001 (29.11.01)		
Applicant's or agent's file reference FP2439PCT		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/04406	International filing date (day/month/year) 25 May 2001 (25.05.01)	Priority date (day/month/year) 26 May 2000 (26.05.00)
Applicant MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
AE,AG,AL,AP,AU,BA,BB,BG,BR,BZ,CA,CN,CO,CR,CU,CZ,DM,DZ,EA,EE,EP,GD,GE,HR,HU,ID,IL,  
IN,IS,LC,LK,LR,LT,LV,MA,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,OA,PL,RO,SG,SI,SK,TT,UA,UZ,VN,YU,ZA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 29 November 2001 (29.11.01) under No. WO 01/91223

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

**This Page Blank (uspto)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 29 日 (29.11.2001)

PCT

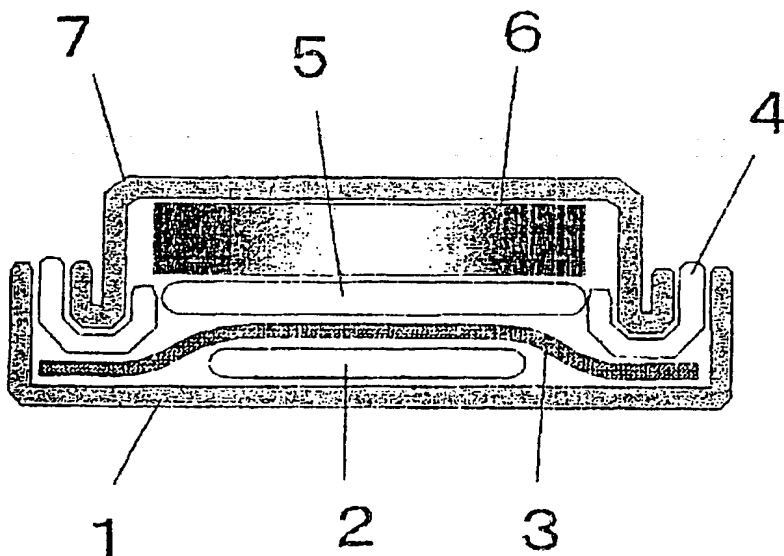
(10) 国際公開番号  
WO 01/91223 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/40, 4/62, 4/02, C07D 307/91, 311/86, 335/12 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04406 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡原賢二 (OKAHARA, Kenji) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP). 島 紀子 (SHIMA, Noriko) [JP/JP]. 鈴木 仁 (SUZUKI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001) (74) 代理人: 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-155772 2000 年 5 月 26 日 (26.05.2000) JP

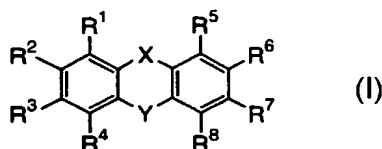
[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND SECONDARY BATTERY CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水系電解液及びこれを用いた二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic solution characterized by comprising a nonaqueous organic solvent and a lithium salt and further containing a compound represented by the following general formula (I), wherein X represents -O-, -S-, -CO-, or -SO<sub>2</sub>- and Y represents a single bond, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, or -CO-, provided that not both of X and Y represent -CO-; and R<sup>1</sup> to R<sup>8</sup> each independently represents hydrogen, alkyl, phenyl, or halogeno.



[続葉有]

WO 01/91223 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

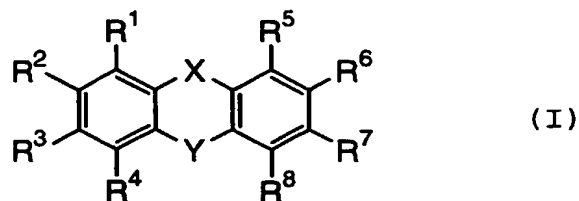
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

# (57) 要約:

本発明は、非水系有機溶媒とリチウム塩を含有し、更に下記一般式 (I) :



式中、Xは—O—、—S—、—CO—又は—SO<sub>2</sub>—を表し、Yは単結合、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—、—CH=CH—又は—CO—を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基又はハロゲン基を表す、但し、XとYは同時に—CO—を表さない、

で示される化合物が含まれることを特徴とする非水系電解液を提供する。

## 明 細 書

## 非水系電解液及びこれを用いた二次電池

## 5 技術分野

本発明は、非水系電解液およびこれを用いた二次電池に関する。

## 背景技術

近年電子機器の小型化、軽量化が進められる中、負極にリチウムを吸蔵・放出できる炭素材、正極にリチウム金属酸化物を用いた非水電解液二次電池が、高電圧・高エネルギー密度を有し、かつ貯蔵性に優れていることから、ハンディビデオカメラや携帯用パソコン等の民生用電子機器の電源として広く用いられるようになってきている。このようなりチウムイオンの吸蔵・放出によって電池機能を発揮する非水電解液二次電池は、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、その開発、企業化競争が活発化してきている。さらに、環境問題等から電気自動車用、電力のロードレベリング用等、大容量でエネルギー密度が高く、かつ密閉型のメンテナンスフリーのリチウムイオン二次電池にも注目が集まっている。

リチウムイオン二次電池の正極活物質には、単位重量あたりの容量が大きいことから、主に層状リチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) やリチウムニッケル酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等が用いられているが、これらには以下のような大きな問題点がある。即ち、これらのリチウム金属酸化物が、過充電状態（リチウムイオンがほとんど脱離した状態）において非常に不安定になり、電解液と急激な発熱反応を起こしたり、負極上にリチウム金属を析出させてしまい、最悪の場合電池の破裂・発火を引き起こしてしまうという点である。

この様な問題点を解決するために、リチウムイオン二次電池の電解液中に添加剤として少量の芳香族化合物を添加することによって、電池の過充電に対して安全性を確保しようとする試みが、例えば、特開平 7-302614 号公報、特開平 9-50822 号公報、特開平 9-106835 号公報、特許第 293

9 4 6 9 号公報等において提案されている。

また、特許第 2 9 8 3 2 0 5 号公報においては、ジフェニルエーテル等の添加による過充電防止が提案されている。

特開平 7 - 3 0 2 6 1 4 号公報及び特開平 9 - 5 0 8 2 2 号公報においては、  
5 電解液中に添加剤として、分子量 5 0 0 以下の、二次電池の満充電時の正極電位よりも貴な電位に、可逆性酸化還元電位を有するような、 $\pi$  電子軌道を持つアニソール誘導体などの有機低分子化合物の使用を提案している。この添加剤がレドックスシャトルと呼ばれる働きで、過充電時に過充電電流を消費して、保護機構が成立するとしている。

10 特開平 9 - 1 0 6 8 3 5 号公報においては、電解液中に電池の最大動作電圧以上の電池電圧で、添加剤が重合することによって電池の内部電圧を高くし、過充電濫用時に電池を保護することを提案している。

特許第 2 9 3 9 4 6 9 号公報においては、電解液中の溶媒に特定の構造を有するテルフェニル誘導体を添加することを提案している。この添加剤は、過充  
15 電状態の電圧で重合反応を開始して、抵抗体として作用し、かつ、再溶解しにくい重合物となり、過充電に対して有効に作用するとしている。

しかしながら、特開平 7 - 3 0 2 6 1 4 号公報、特開平 9 - 5 0 8 2 2 号公報で提案されたアニソール類は、過充電時に確かにレドックスシャトルとして機能するものの、通常の電池使用電圧範囲で反応してしまい、放電容量の低下  
20 やサイクル特性あるいは保存に対して悪影響を及ぼすことが判明した。

また、特開平 9 - 1 0 6 8 3 5 号公報で提案されたビフェニルは、過充電防止効果はあるが、電池の出力特性に悪影響を与えることが判明した。更に、3-クロロチオフェンやフランなどは酸化分解がされやすく、通常の電池使用条件で酸化反応が起きてしまい、電池特性に悪影響を及ぼすことが判明した。

25 特許第 2 9 3 9 4 6 9 号公報におけるテルフェニル誘導体は、重合反応性はあるが、分子量が高く、電解液に容易に溶けないため、電池性能の低下をもたらすことが判明した。

また、特許第 2 9 8 3 2 0 5 号公報におけるジフェニルエーテルは刺激臭が

強く、添加剤として扱い難いという問題点を有している。

以上の状況から、通常の使用条件では電池特性に悪影響を与えず、実質的に電池の過充電を防ぐことができ、更には刺激臭の問題を有さない非水系電解液及び二次電池が求められている。

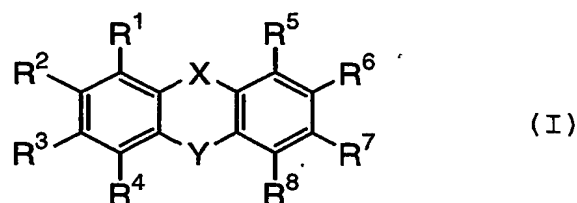
5

#### 発明の開示

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物を電解液中に添加することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を解決するに至った。即ち本発明の要旨は、下記(1)～(7)に存す

10

(1) 非水系有機溶媒とリチウム塩を含有し、更に下記一般式(I)：



15

式中、Xは—O—、—S—、—CO—又は—SO<sub>2</sub>—を表し、Yは単結合、—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—、—CH=CH—又は—CO—を表し、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基又はハロゲン基を表す、但し、XとYは同時に—CO—を表さない、で示される化合物が含まれることを特徴とする非水系電解液。

20

(2) Xが—O—、—S—又は—CO—を表し、Yが単結合、—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—、—CH=CH—又は—CO—を表す(但しXとYは同時に—CO—を表さない)ことを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(3) Xが—O—又は—S—を表し、Yが単結合又は—CO—を表すことを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(4) Xが—O—を表し、Yが単結合を表すことを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(5) Xが $-CO-$ 結合を表し、Yが単結合、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH=CH-$ を表すことを特徴とする上記(1)に記載の非水系電解液。

(6) 一般式(I)で表される化合物が、電解液中に0.01~0.8 mmol/g含まれることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の非水系電解液。

(7) リチウム金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極を有する非水系二次電池用の電解液であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の非水系電解液。

更に、本発明の別の実施態様として、下記(8)~(11)が挙げられる。

(8) リチウム金属複合酸化物を含む正極、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極及び上記(1)~(7)のいずれかに記載の電解液を具備することを特徴とする非水系二次電池。

(9) リチウム金属複合酸化物を含む正極、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極及び電解液を具備する非水系二次電池において、正極に上記(1)~(5)のいずれかに記載の一般式(I)で示される化合物が含まれてなる非水系二次電池。

(10) リチウム金属複合酸化物が、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物及び/またはリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(8)又は(9)に記載の非水系二次電池。

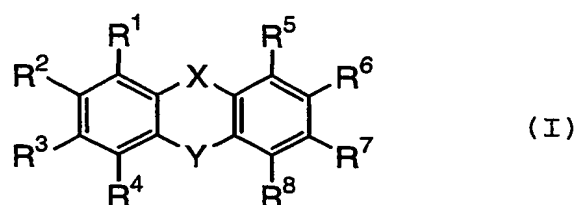
(11) リチウムを吸蔵・放出できる物質が炭素質物であることを特徴とする上記(8)~(10)のいずれかに記載の非水系二次電池。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、コインセル電池の構造例を示す断面図であり、図中、1は正極缶を、2は正極を、3はセパレータを、4はガスケットを、5は負極を、6はスペーサーを、そして7は負極缶を、それぞれ表す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明では、下記一般式 (I) :



式中、Xは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表し、Yは単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-CO-$ を表し、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基又はハロゲン基を表す、但し、XとYは同時に $-CO-$ を表さない、  
5 示される化合物が非水電解液に含まれることを必須とする。

本発明においては、Xが $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ を表し、Yが単結合、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-CO-$ を表す（但しXとYは同時に  
10  $-CO-$ を表さない）化合物が好ましく、Xが $-O-$ 又は $-S-$ を表し、Yが単結合又は $-CO-$ を表す化合物及びXが $-O-$ を表し、Yが単結合を表す化合物がより好ましく、Xが $-O-$ を表し、Yが単結合を表す化合物が最も好ましい。

具体的にはジベンゾフラン、キサントン、ジベンゾチオフェン、チオキサ  
15 ゼン-9-オン、9-フルオレノン、ジベンゾスベロン、ジベンゾスベレノン  
等が好ましく、より好ましくはジベンゾフラン、キサントン、ジベンゾチオ  
フェン、チオキサゼン-9-オンが挙げられ、特に好ましくはジベンゾフラン  
が挙げられる。これら化合物は、フェニル環部分がアルキル基、フェニル基及  
びハロゲン基からなる群より選ばれる1以上の置換基を有していても良い。

20 本発明において電解液中に含まれる上記一般式 (I) で示される化合物の濃  
度は、電解液の重量当たりで、好ましくは $0.01 \text{ mmol/g} \sim 0.8 \text{ mmol/g}$ 、より好ましくは $0.05 \text{ mmol/g} \sim 0.5 \text{ mmol/g}$ 、特に  
好ましくは、 $0.1 \text{ mmol/g} \sim 0.3 \text{ mmol/g}$ である。上記範囲より  
少なすぎると過充電防止効果が小さくなり、多すぎると通常の電池特性を悪化

させるためである。

本発明に使用する非水系有機溶媒は、特に限定されるものではなく公知の有機溶媒が使用できる。例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類、アミン類、  
5 エステル類、アミド類、燐酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、  
10 2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロ  
15 ロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、燐酸トリメチル、燐酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が挙げられる。

本発明においては、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中でも、エチレンカーボネート、プロピ  
20 レンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素またはアルキル基等で置換した化合物が好ましい。高誘電率化合物の電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。

高誘電率溶媒と混合して使用される好ましい溶媒は、低粘度溶媒であるジメ  
25 チルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用することができる。



本発明に使用されるリチウム塩としては、公知のリチウム塩が挙げられる。具体的には、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  等のリチウム塩が挙げられ、これらの単独あるいは2種以上を混合して用いてもかまわない。

上記の中でも、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ を使用するのが好ましい。

本発明の非水系電解液には、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の添加剤を添加することができる。例えば、負極表面上で、電解液の分解を実質的に防ぎ、リチウムイオンの効率よい充放電を可能にしたり、電池が高温になっても、溶解や分解などによる破壊が起こりにくい良好な皮膜を生成する添加剤を上記電解液に添加してもよい。

本発明の電池を構成する、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る物質を活物質として含むものであればよいが、なかでも炭素質物を含有するものが好ましい。該炭素質物の具体例としては、例えば、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が使用される。

これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335~0.34nmであるものが好ましく、0.335~0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがより好ましく、0.1重量%以下であることが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は30nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることが特に好ましい。

これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な負極材を更に混合して用い

することもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いてもよい。

- 5      これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

- 10      電極の製造に用いられる結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

- 15      増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。

- 20      負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

- 25      本発明の電池を構成するリチウム金属複合酸化物を含む正極の材料としては、リチウム金属複合酸化物を活物質として含む材料であれば特に限定されないが、好ましくは、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。特に、リチウムと更にコバルト又はニッケルを必須とする金属複合酸化物を活物質として含むものが好ましい。

正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要な応じ

て結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶことが好ましい。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いることが好ましい。

10 負極、正極及び非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダertype、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダertype、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

## 実施例

以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明する。

20 (電池測定)

(正極の作成)

正極は、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 90重量%と、導電剤としてのアセチレンブラック 5重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、このスラリーを  $20\mu\text{m}$  のアルミ箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径 12 mm の打ち抜きポンチで打ち抜いて作成した。

(負極の作成)

負極は、負極活物質としての黒鉛（面間隔 0.336 nm）95重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量%を、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、このスラリーを20  $\mu$ m厚さの銅箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径12 mmで打ち抜いて作成した。

なお電池を構成する際、正極活物質重量 $W(c)$ と負極の活物質重量 $W(a)$ の比率は、電池の通常使用上限電圧において、正極から放出されるリチウムイオンが、対向する負極上でリチウム金属の析出を起こさない範囲であることが好ましい。すなわち電池の初期充電条件に対応する条件下での、正極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(c)$  mA h / g、リチウム金属が析出することなしにリチウムを最大限に吸蔵しうる負極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(a)$  mA h / gとすると、容量比 $R_q = Q(a) \times W(a) / \{Q(c) \times W(c)\}$ は、1.0以上としなければならない。本実施例および比較例では $1.1 \leq R_q \leq 1.2$ となるように $W(c) / W(a)$ を設定した。なお $Q(c)$ あるいは $Q(a)$ は、正極あるいは負極を作用極に、対極にリチウム金属を用い、電池を構成する際と同じ電解液中でセパレータを介して試験セルを組んで測定できる。すなわち目的とする電池系の初期充電条件に対応する正極の上限電位あるいは負極の下限電位まで、可能な限り低い電流密度で、正極が充電（正極からのリチウムイオンの放出）出来る容量、負極が放電（負極へのリチウムイオンの吸蔵）出来る容量として求めることができる。

#### （電池の組立）

アルゴン雰囲気ドライボックス内で、第1図に示す構成の2032型コインセルを使用して、電池を作成した。即ち、正極缶1の上に正極2を置き、その上にセパレータ3として25  $\mu$ mの多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガスケット4で押さえた後、負極5を置き、厚み調整用のスペーサー6を置いた後、電解液を加え電池内に十分しみこませた後、負極缶7を載せて電池を封口した。なお本実施例および比較例で電池の容量は、充電上限4.2 V、放電下限3.0 Vで約4.0 mA hになる設計とした。

## (評価法)

電池評価は初期充放電（容量確認）→放電レート測定試験→満充電操作→過充電試験の順に行った。

- ・初期充電（容量確認）は、充電は1 C（4.0 mA）、4.2 V上限の定電流定電圧法により充電した。充電のカットは、電流値が0.05 mAに到達した時点とした。放電は0.2 Cで3.0 Vまで定電流で行った。

・放電レート測定試験は、2サイクル行い、すべて充電は1 C、4.2 V上限の定電流定電圧法（0.05 mAカット）で一定とし、放電レートを0.2 Cおよび1 Cとした。放電のカットは3 Vとした。

- 10    なお、放電レート特性の優劣をみる指標としては

$1\text{ C} / 0.2\text{ C放電率} = (1\text{ C放電容量} / 0.2\text{ C放電容量}) \times 100 (\%)$   
を用いることとした。この値が大きい方がレート特性に優れることになる。

・満充電操作は4.2 V上限の定電流定電圧法（0.05 mAカット）により充電した。

- 15    ・過充電試験は1 Cで4.99 Vカット乃至3 h rカット（どちらか先に到達した方でカット）とした。

過充電防止効果の優劣を見る指標としては、過充電後のコインセルを解体し、正極中に残存しているLiを元素分析で定量することで行った。過充電試験後の正極組成を $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ と表す時、x（正極Li残存量）が大きいほど過充

- 20    電が進んでおらず、過充電防止効果が高いことになる。

以下の実施例と比較例に示した電解液を用いて、前述の電池測定を行い比較した。結果を表1に示す。

- ここで、x（正極Li残存量）は元素分析（ICP発光分析）により求めた正極中のCoと正味のLiのモル数比より求めた。なお、正味のLiのモル数は同様の分析で正極中のリン（P）の定量も行い、これを $\text{LiPF}_6$ によるものとし、正極中の全Liモル数から $\text{LiPF}_6$ に相当するLiモル数を差し引いて求めた。

## 実施例1

電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比 3 : 7 の混合溶媒に、1 モル／リットルの濃度で六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を溶解させた電解液に 0.15 mmol / g の濃度でジベンゾフラン（Dibenzofuran）を添加したものをを用いた。

5 比較例 1

実施例 1 においてジベンゾフランを加えていない電解液、すなわちエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比 3 : 7 の混合溶媒に、1 モル／リットルの濃度で六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を溶解させた電解液を用いた。

10 比較例 2

ジベンゾフランの代わりにビフェニル（Biphenyl）を添加した以外は実施例 1 と同じとした電解液を用いた。

実施例 2

15 ジベンゾフランの代わりにキサントン（Xanthone）を添加した以外は実施例 1 と同じとした電解液を用いた。

実施例 3

ジベンゾフランの代わりにジベンゾスベロン（Dibenzosuberone）を添加した以外は実施例 1 と同じとした電解液を用いた。

実施例 4

20 ジベンゾフランの代わりにジベンゾスベレノン（Dibenzosuberenone）を添加した以外は実施例 1 と同じとした電解液を用いた。

比較例 3

ジベンゾフランの代わりに 2, 3 - ベンゾフラン（Benzofuran）を添加した以外は実施例 1 と同じとした電解液を用いた。

表 1

		正極 Li 残存率 x in $\text{Li}_x\text{CoO}_2$	レート特性 1C/0.2C 放電率
比較例 1	添加剤なし	0. 1 6	6 3 %
比較例 2	ビフェニル	0. 3 7	5 0 %
比較例 3	2,3-ベンゾフラン	0. 2 3	7 7 %
実施例 1	ジベンゾフラン	0. 3 5	6 1 %
実施例 2	キサントン	0. 5 6	4 9 %
実施例 3	ジベンゾスベロン	0. 2 9	7 2 %
実施例 4	ジベンゾスベレノン	0. 3 1	6 7 %

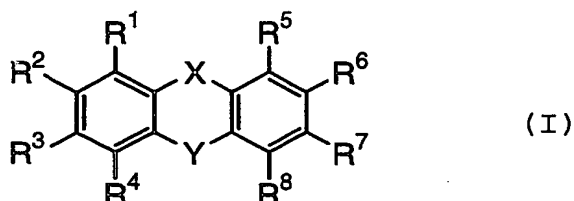
- 実施例 1～4 は比較例 1（ブランク）及び比較例 3 よりも正極 Li 残存量が大きいので、過充電防止効果があることがわかる。また、実施例 1、3、4 は比較例 2 とほぼ同じく過充電防止効果があり、しかも比較例 2 よりもレート特性が良く、バランスがとれていることがわかる。更に実施例 2 は比較例 2 よりも正極 Li 残存量が大きいので格段に過充電防止効果があることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明によれば、通常の使用条件では電池特性に悪影響を与えず、実質的に電池の過充電を防ぐことができ、更には刺激臭の問題を有さない非水系電解液及び二次電池を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 非水系有機溶媒とリチウム塩を含有し、更に下記一般式 (I) :



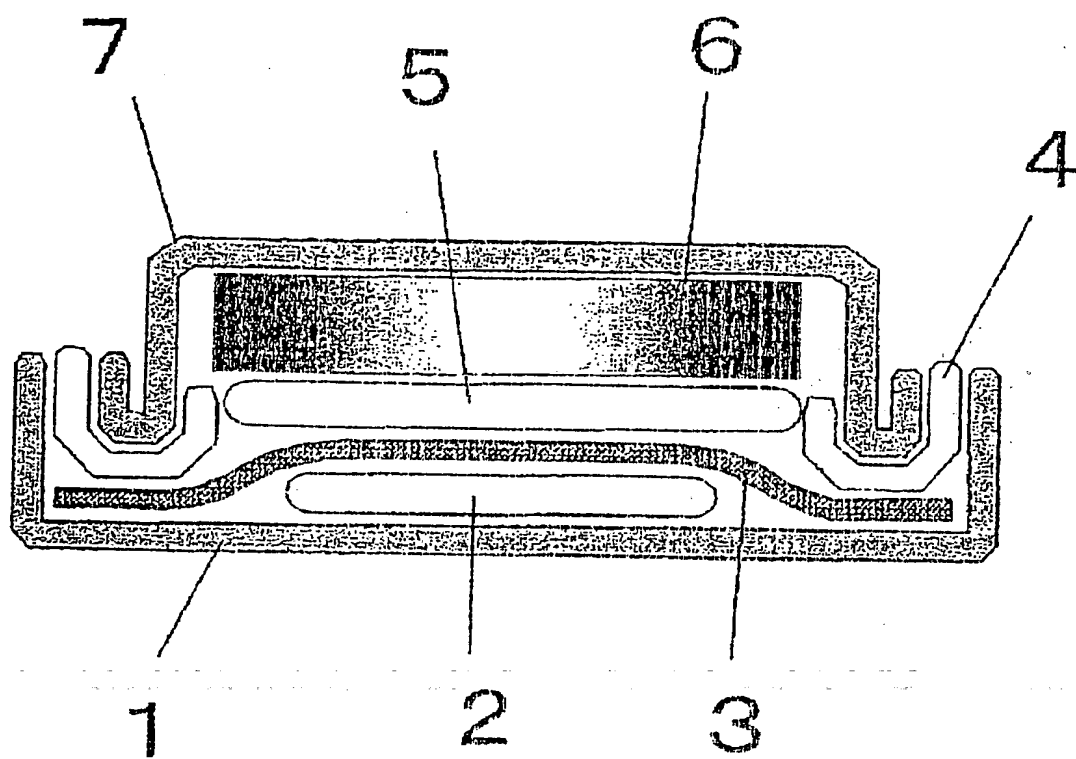
- 5        式中、Xは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表し、Yは単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-CO-$ を表し、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、フェニル基、ハロゲン基を表す、但し、XとYは同時に $-CO-$ を表さない、  
で示される化合物が含まれることを特徴とする非水系電解液。
- 10      2. Xが $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CO-$ を表し、Yが単結合、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-CO-$ を表す（但しXとYは同時に $-CO-$ を表さない）ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水系電解液。
3. Xが $-O-$ 又は $-S-$ を表し、Yが単結合又は $-CO-$ を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水系電解液。
- 15      4. Xが $-O-$ を表し、Yが単結合を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水系電解液。
5. Xが $-CO-$ 結合を表し、Yが単結合、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH=CH-$ を表すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水系電解液。
6. 一般式 (I) で表される化合物が、電解液中に  $0.01 \sim 0.8 \text{ mmol/g}$  含まれることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の非水系電解液。
- 20      7. リチウム金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極を有する非水系二次電池用の電解液であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の非水系電解液。



8. リチウム金属複合酸化物を含む正極、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極及び請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の電解液を具備することを特徴とする非水系二次電池。
9. リチウム金属複合酸化物を含む正極、リチウムを吸蔵・放出できる物質を含む負極及び電解液を具備する非水系二次電池において、正極に請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の一般式（I）で示される化合物が含まれてなる非水系二次電池。
- 10 10. リチウム金属複合酸化物が、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物及び／またはリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求の範囲第8項又は第9項に記載の非水系二次電池。
11. リチウムを吸蔵・放出できる物質が炭素質物であることを特徴とする請求の範囲第8項～第10項のいずれかに記載の非水系二次電池。

**This Page Blank (uspto)**

第 1 図



**This Page Blank (uspto)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04406

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 4/62, 4/02, C07D307/91, 311/86, 335/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40, 4/62, 4/02, C07D307/91, 311/86, 335/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2001-15172 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0030] to [0032], [0037] to [0043] (Family: none)	1-8, 10, 11
X	JP 62-86673 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 April, 1987 (21.04.87), Claim 1; page 3, upper left column to upper right column (Family: none)	1-6
Y		7, 8, 10, 11
A		9
Y	JP 10-308236 A (Sony Corporation), 17 November, 1998 (17.11.98), (Family: none)	7, 8, 10, 11
Y	JP 7-235327 A (FDK Corporation), 05 September, 1995 (05.09.95), (Family: none)	7, 8, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search  
18 July, 2001 (18.07.01)

Date of mailing of the international search report  
31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-35329 A (Exxon Research and Engineering Company), 15 March, 1979 (15.03.79), & US 4104450 A & GB 1602000 A & DE 2828628 A	1
A	EP 548660 A1 (Alcatel Alsthom Compagnie Generale d'Electricite), 30 June, 1993 (30.06.93), & JP 5-315188 A & US 5442197 A	1
A	GB 2068631 A (Nippon Telegraph & Telephone Public Corporation), 12 August, 1981 (12.08.81), & JP 56-86465 A & US 4343871 A & DE 3047885 A	1,9
A	JP 10-112422 A (Nippon Chemi-Con Corporation), 28 April, 1998 (28.04.98), (Family: none)	1
A	JP 10-74537 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), (Family: none)	1
A	JP 58-214281 A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 13 December, 1983 (13.12.83), (Family: none)	1